Zur Kenntniss

der

gechlorten Toluole

und

ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg i. Br.

von

Eduard Seelig

aus Heilbronn a. N.

December 1884.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.

Zur Kenntniss

der

gechlorten Toluole

und

ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg i. Br.

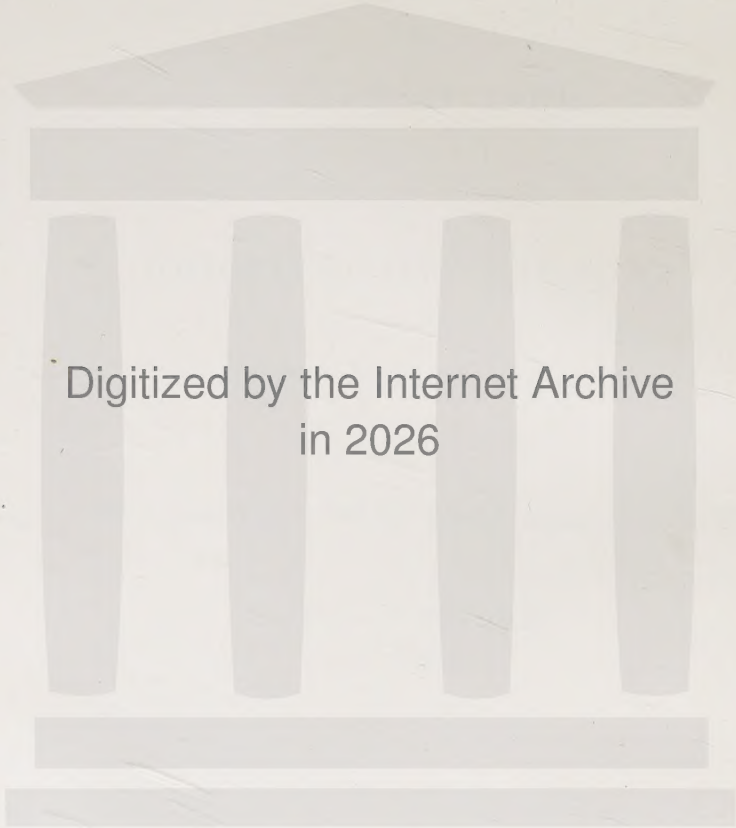
von

Eduard Seelig

aus Heilbronn a. N.

December 1884.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0159

Herrn Professor DR. ADOLF BAEYER, *auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde und in den Jahren 1883 und 1884 im Laboratorium der Akademie zu München in Ausführung kam, sage ich hiefür, sowie für die freundliche, in Rath wie That sich aussprechende Unterstützung und Leitung meinen herzlichsten Dank und auch Herrn Professor* DR. EMIL ERLENMEYER *bin ich für die mannigfache Anregung und wohlwollende Theilnahme, deren ich mich in den Jahren 1874 bis 1876 während meines Studiums unter seiner Leitung zu erfreuen hatte, zu hohem Dank verpflichtet.*

Die Anregung zu dieser Arbeit gab das Trichlortoluol, wie es schon Limpricht*, jedoch mit dem Schmelzpunkt 76° *(statt 82°)*, in Händen hatte und wie es auch Schultz** als Ausgangsmaterial für seine Untersuchungen verwendete. Dasselbe sollte zunächst einer noch eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

I. Trichlortoluol.

Die Darstellung von Trichlortoluol geschah immer durch Einleiten von Chlor in, durch vorheriges Ausschütteln mit Schwefelsäure, Fractioniren und Trocknen sorgfältig gereinigtes und mit ca. $\frac{1}{2}$ bis 1% Molybdänpentachlorid oder sublimirtem Eisenchlorid*** versetztes Toluol, welches zu Anfang der Chlorirung mit Eiswasser gekühlt, zum Schluss dann mittelst eines Wasserbades auf Temperaturen von 70°—90° erwärmt wurde. Beim Trocknen des Chlors sowohl, wie auch bei der Zusammenstellung des anderweitig erforderlichen Apparates, war mit Rücksicht auf die Wirksamerhaltung des Chlorüberträgers immer mit besonderer Sorgfalt auf möglichsten Ausschluss von Feuch-

---

* *Limpricht, Ann. 139. 326. Jahresber. 1866, 594.*

** *Schultz, Ann 187. 274.*

*** Die Anregung zur Verwendung von Eisenchlorid als Chlorüberträger gieng, soviel mir bekannt, von Herrn Professor Dr. Lothar Meyer aus, welcher Herrn Professor Baeyer hievon bei Gelegenheit unterrichtete. — Ueber Chlorüberträger vergleiche auch *A. G. Page. Ann. 225. 196.*

tigkeit geachtet worden. — Beim Abdestilliren des Rohproductes hinterblieben dann nur geringe Mengen in dickflüssiger Form, wogegen bei ungenügender Abhaltung von Feuchtigkeit, wo also die Wirksamkeit des Chlorüberträgers aufgehoben wurde, beträchtliche Bruchtheile durch das Abdestilliren weitergehende Zersetzung unter Verkohlung erfuhren.

Das Destillat war bei Verwendung von Eisenchlorid sofort farblos, bei Verwendung von Molybdänchlorid aber durch kleine Mengen desselben, kenntlich an der dunklen Färbung, verunreinigt, welche Verunreinigungen jedoch mit weiterem Fraktioniren, wobei das Destillat Gelegenheit hatte, mit entsprechender Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, schnell abhanden kamen. Nach ca. fünfmaligem Fractioniren konnte bei einer Darstellung, deren Chlorirung in Anbetracht der mit der Salzsäure und dem unangegriffenen Chlor entweichenden geringen Toluolmengen voraussichtlich ziemlich genau der Berechnung entsprach *(303 gr Toluol, welche behufs vollständiger Ueberführung in Trichlortoluol der Berechnung nach auf 665 gr anwachsen mussten, wurden bis zum Gewicht von 655 gr mit Chlor behandelt)*, aus der zwischen 227°—233° übergegangenen Fraction mittelst Aethylalkohol eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 82°, aus der bei 233°—237° übergegangenen Fraction dagegen eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 60° erhalten werden, welch' letztere bei erneutem Umkrystallisiren aus Aethylalkohol ihren Schmelzpunkt noch auf 77° erhöhte.

Bei einer andern Darstellung, welche zugleich auf die Gewinnung von etwas Tetrachlortoluol abzielte und desshalb stärker chlorirt wurde *(302 gr Toluol hätten behufs vollständiger Ueberführung in Trichlortoluol auf 641, behufs Ueberführung in Tetrachlortoluol auf 755 gr anwachsen müssen und erreichten ein Gewicht von 656 gr)*, waren nach ca. 15maligem Fractioniren insgesammt noch ca. $^2/_3$ *(430 gr)* der ursprünglichen Materialmenge vorhanden, von

denen 200 gr bei 229°—230°.
121 „ „ 230°—231°.
37 „ „ 231°—233°.
und ca. 35 „ „ 258°—268° übergiengen.

Fraction 229°—231° gab mit Aethylalkohol ebenfalls eine bei 82° schmelzende, in schönen Nadeln auftretende Krystallisation *(ca. 42 gr)*, welche mit dem schon bekannten Trichlortoluol identisch ist.

Geeigneter zum Umkrystallisiren des rohen Trichlortoluols als Aethylalkohol erwies sich Methylalkohol, welcher in der Folge auch ausschliesslich in Verwendung kam. — Mittelst desselben wurde z. B. aus der bei 230°—231° übergegangenen Fraction erhalten:

Eine 1te Krystallisation vom Schmelzpunkt 80°
„ 2te „ „ „ 45°—50°
„ 3te „ „ „ 25°—26°

Mit dem, dass sich der Charakter der Ausscheidungen zu ändern begann, wurde die Mutterlauge von letzteren abgegossen und der weiteren Abscheidung von Krystallisationen überlassen, bis auch diese wieder Aenderungen zeigten. — Es rühren also vorstehende Krystallisationen, wie auch die der nachfolgenden Zusammenstellungen, ohne Zuhilfenahme von Concentration von ein und derselben ursprünglichen Lösung her. — Erst nach Krystallisation 3 wurde durch Abdunsten auf dem Wasserbad geeignet concentrirt und hiedurch weiter erhalten:

Eine 4te Krystallisation vom Schmelzpunkt 33°—35°
„ 5te „ „ „ 23°—26°

Ebenso wurden aus der bei 231°—233° übergegangenen Fraction erhalten:

Eine 1te Krystallisation vom Schmelzpunkt 25°—40°
„ 2te „ „ „ 23°

Nach geeignetem Concentriren ferner:

Eine 3te Krystallisation vom Schmelzpunkt 31°—33°
„ 4te „ „ „ 25°

Die Krystallisationen waren meist nadelförmig ausgebildet. — Nur die zwischen 20°—40° schmelzenden kamen aus concentrirteren Lösungen in Form von Flocken, aus verdünnten jedoch ebenfalls in Form von Nadeln zur Abscheidung und ballten sich beim Zusammendrücken zu speckigen, paraffinähnlichen Massen zusammen. Selbst anscheinend einheitliche Krystallisationen — als welche sich z. B. die vom Schmelzpunkt 23° darstellte — ergaben aber bei weiterem Umkrystallisiren immer noch verschiedene Krystallisationen. So wurde aus der bei 23° schmelzenden Krystallisation erhalten:

Eine 1te Krystallisation vom Schmelzpunkt 33°
„ 2te „ „ „ 82°
„ 3te „ „ „ 22°—28°

Eine bei 32° schmelzende, ebenfalls scheinbar einheitliche Krystallisation dagegen ergab:

Eine 1te Krystallisation vom Schmelzpunkt 40°—41°
„ 2te „ „ „ 40°—60°
„ 3te „ „ „ 22°—32°

Obige Krystallisation vom Schmelzpunkt 40°—41° behielt bei erneutem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt unverändert bei, war also ein neuer Körper, welcher durch entsprechende Vereinigung der bei ähnlichen Temperaturen bez. zwischen ähnlichen Temperaturgrenzen schmelzenden Krystallisationen und fortgesetztes Umkrystallisiren in grösseren Mengen erhalten werden konnte.

Bei langsamer Abscheidung aus verdünnter Lösung bildete er ebenfalls lange Nadeln, welche in Folge ihrer weichen Beschaffenheit sich sehr leicht zu den erwähnten speckigen paraffinähnlichen Massen vereinigten. Der Chlorgehalt ergab sich zu 54,46% statt dem für Trichlortoluol zu erwartenden von 54,47%. Der Körper ist also ein neues Trichlortoluol *(β-Trichlortoluol)* vom Schmelzpunkt 41° und allem Anschein nach das einzige begleitende

Isomere des Trichlortoluols *(α-Trichlortoluols)* vom Schmelzpunkt 82°.

Der Siedepunkt von α-Trichlortoluol liegt bei 229°—230°
„ „ „ β-Trichlortoluol „ „ 231°—232°

Ein aus gleichen Theilen α- und β-Trichlortoluol hergestelltes Gemisch schmilzt zwischen 30° und 45°.

Beide Trichlortoluole werden von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur (200°), wie es scheint, in geringen Mengen gelöst, beim Abkühlen dann unverändert wieder abgeschieden. Dagegen wirkt rauchende Schwefelsäure auf dieselben ein und zwar auf α-Trichlortoluol bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei ca. 80° rascher unter Bildung von Sulfosäure und unter theilweiser Zersetzung, bei 130° aber unter vollständiger Zersetzung, wobei Kohle abgeschieden und schweflige Säure entwickelt wird.

Reinem β-Trichlortoluol gegenüber kam bei dessen speckiger Beschaffenheit, in Folge deren es behufs annähernd entsprechender Zertheilung mit dem Messer zerschnitten werden musste, wohl immer ein Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure zur Wirkung und hatte überwiegend die Bildung eines in Wasser und Alkohol unlöslichen Körpers zur Folge, der innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen *(170°— 230°)* schmilzt und muthmasslich ein Sulfotoluid ist. In dem Gemisch von α- und β-Trichlortoluol dagegen, wie es das durch Fractioniren gereinigte rohe Trichlortoluol ist und wie es zwischen 20° und 40° schmilzt, einmal geschmolzen sich jedoch auch beim Abkühlen unter 40° noch ziemlich lange flüssig erhält, lässt sich das β-Trichlortoluol mittelst rauchender Schwefelsäure leicht in Sulfosäure überführen, ohne dass nennenswerthe Mengen α-Trichlortoluolsulfosäure gebildet werden, und auch bei Temperaturen von 130° scheint sich β-Trichlortoluolsulfosäure noch unzersetzt zu erhalten.

Dabei treten, wie aus der Verschiedenheit der erhaltenen Natronsalze hervorgieng, zwei isomere β-Trichlortoluolsulfosäuren auf.

Die bei Untersuchung der Natronsalze erhaltenen Zahlen sind in beifolgender Tabelle zusammengestellt.

	H_2O %		Na %	Cl %
Durch Abpressen getrocknetes, in feinen verfilzten Nadeln oder milchigweissen, sehr weichen Blättchen krystallisirendes **Salz I** verliert bei 100°	21,76	Enthält bezogen auf Trockne von 100°	7,74	.
An der Luft getrocknetes **Salz I** verliert bei 100°	5,6	Enthält bezogen auf Trockne von 100°	7,77	35,42
In durchsichtigen compacten Blättchen krystallisirendes **Salz II** verliert bei 100°	5,79	Enthält bezogen auf Trockne von 100°	7,69	35,70
Es verlangen:				
$C_6HCl_3\overset{CH_3}{\underset{SO_3Na}{}} + 4\frac{1}{2}H_2O$	21,4	Bezogen auf H_2O freies Salz	7,73	35,8
$C_6HCl_3\overset{CH_3}{\underset{SO_3Na}{}} + 1H_2O$	5,7			

Die dem Salz I zu Grunde liegende Sulfosäure bildet sich in überwiegender Menge (*zu $\frac{4}{5}$ etwa?*) und aus beiden Säuren lässt sich in noch zu erörternder Weise β-Trichlortoluol quantitativ gewinnen.

Ob auch bei Behandlung von α-Trichlortoluol mit rauchender Schwefelsäure bei 80°—100° zwei isomere Sulfosäuren sich bilden, ist nicht ermittelt worden. — Die Untersuchung beschränkte sich darauf, dass ein aus Lösung beim Erkalten in pulvriger Form zur Abscheidung

gelangendes Natriumsalz und aus diesem durch Abspaltung der Sulfogruppe α-Trichlortoluol zurückgewonnen wurde.

Neigung zu Sulfotoluidbildung machte sich bei α-Trichlortoluol nicht bemerkbar.

Dieses Verhalten der beiden Trichlortoluole gegen Schwefelsäure, sowie die mir von Herrn Professor Baeyer gütigst zur Verfügung gestellte Beobachtung, dass beim Erhitzen der Sulfosäuren mit verdünnter Schwefelsäure von entsprechender Concentration der Schwefelsäure ab eine Abspaltung der Sulfogruppe vor sich geht, gaben ein geeignetes Mittel zur Scheidung und nahezu quantitativen Gewinnung der beiden Trichlortoluole an die Hand.

Es wurde dabei gewöhnlich derart verfahren, dass das durch 5—6maliges Fractioniren gereinigte Trichlortoluol mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure bei ca. 60°* einige Minuten lang kräftig geschüttelt, zur Abstumpfung des überschüssigen Anhydrides sodann noch mit etwas gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt und das in mässig verdünnte Schwefelsäure eingetragene Gemisch mit überhitztem Wasserdampf abgetrieben wurde, mit welchem zunächst α-Trichlortoluol, wie es von der Schwefelsäure unangegriffen geblieben war, übergieng. Von 160° ab *(Temperatur der im Reactionskolben befindlichen Flüssigkeit, welch' erstere durch entsprechendes directes Erhitzen des Reactionskolbens zu regeln ist)* begann dann die Abspaltung der Sulfogruppe aus den Verunreinigungen des Trichlortoluols *(Dichlortoluole!?)* und erst von ca. 210° ab die aus β-Trichlortoluolsulfosäure.

Aus α-Trichlortoluolsulfosäure, wie sie sich bei reichlicherer Anwendung von rauchender Schwefelsäure und bei längerer Einwirkung derselben manchmal in geringen

* Ob geringere Mengen rauchender Schwefelsäure und niedrigere Temperatur in gleicher Weise zum Ziel geführt hätten, ist nicht ermittelt worden.

Mengen neben β-Trichlortoluolsulfosäure bildete, erfolgte die Abspaltung der Sulfogruppe ebenfalls etwas früher, als aus β-Trichlortoluolsulfosäure.

Die Ausbeute an β-Trichlortoluol aus Sulfosäure auf diesem Wege ist eine quantitative, wie Versuche mit β-trichlortoluolsulfosaurem Natron bewiesen, und auch aus α-Trichlortoluolsulfosäure scheint die Abspaltung der Sulfogruppe glatt zu erfolgen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aethylalkohol war das mit den Wasserdämpfen abgetriebene α-Trichlortoluol rein, wogegen β-Trichlortoluol unter Umständen noch ein zweites Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt werden musste, um den Schmelzpunkt 41° zu erhalten.

Unter Anwendung von reiner rauchender Schwefelsäure wurden aus 15 gr durch 5—6maliges Fractioniren gereinigten Trichlortoluols erhalten: { 6,9 gr α-Trichlortoluol, 6,6 gr β-Trichlortoluol. Der Rest von 1,5 gr = 10% entfällt voraussichtlich in der Hauptsache auf die zwischen 160°—210° zur Abspaltung gekommenen Verunreinigungen *(Dichlortoluole*)*, welche gesondert aufgefangen wurden. Das bei Chlorirung von Toluol sich bildende Trichlortoluol besteht sonach zu nahezu gleichen Theilen aus α- und β-Trichlortoluol, ein Verhältniss, das durch die Natur des verwendeten Chlorüberträgers *(Molybdänchlorid oder Eisenchlorid)* nicht beeinträchtigt zu werden scheint.

II. Tetrachlortoluol.

Wurde von dem bei der ersterwähnten Darstellung erhaltenen Trichlortoluol *(655 gr aus 303 gr Toluol)* ein Theil

* Tetrachlortoluol, welches jedenfalls auch in geringen Mengen zugegen und muthmasslich dem mit Wasserdampf abgetriebenen α-Trichlortoluol beigemischt war, machte sich nicht weiter bemerkbar

(150 gr) unter weiterem Zusatz von Molybdänchlorid bis zu dem der Bildung von Tetrachlortoluol entsprechenden Gewicht *(529 gr)* mit Chlor behandelt *(in Wirklichkeit wuchs das Gewicht auf 536 gr statt auf 529 gr an)*, wobei behufs Flüssigerhaltung des Kolbeninhaltes Schritt für Schritt die Temperatur des Reactionskolbens gesteigert werden musste *(zuletzt bis auf ca. 140°)*, so ergaben sich beim Abdestilliren des Rohproduktes nur ca. 300 gr Destillat. — Der Rest verkohlte.

Das als Ausgangsmaterial dienende Trichlortoluol war allerdings gemischt mit dem zu seiner Darstellung verwendeten Molybdänchlorid *(ca. 3 gr)* einige Zeit in Aufbewahrung geblieben, jedoch unter sehr gutem Verschluss. Auch waren vor der weiteren Verarbeitung zu Tetrachlortoluol noch 2 gr Molybdänchlorid zugesetzt worden.

Die Möglichkeit von ungenügender Wirksamkeit des Chlorüberträgers erscheint mit Rücksicht auf Vorstehendes zwar nicht ganz ausgeschlossen. Mit grösserer Wahrscheinkeit dürfte diese weitergehende Zersetzung aber doch als in der Schwierigkeit der höheren Chlorirung begründet angenommen werden. Auch wurden durch 15maliges Fractioniren aus den 300 gr Destillat nur etwa 50 gr Tetrachlortoluol, wie es in 3 zwischen 258°—268° übergehenden Fractionen aufgefangen wurde, erhalten. Der übrige Theil bestand augenscheinlich fast ausschliesslich aus Pentachlortoluol, welches auch die bei 262°—264° übergegangene Fraction von Tetrachlortoluol noch in merklichem Grade verunreinigte. Erst nach weiterem 8maligen Fractioniren dieser letzteren *(Fraction 262°—264°)* konnte aus einer bei 263° übergegangenen Fraction ein beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol constant bei 96° schmelzendes Tetrachlortoluol gewonnen werden, dessen einheitliche Natur aber immerhin noch etwas fraglich erschien.

III. Nitroverbindungen.

Ueber Nitrirung von α-Trichlortoluol zu Mono- und Dinitrotrichlortoluol und über das dem ersteren entsprechende Toluidin hat schon Schultz* Angaben gemacht, welche sich im Allgemeinen auch für β-Trichlortoluol bewährten.

Die Mononitroverbindungen bilden sich beim Auflösen der Trichlortoluole in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei α-Trichlortoluol feingepulvert, β-Trichlortoluol möglichst fein zerschnitten in Anwendung kam und die durch Verdünnen mit Wasser bez. durch Aufgiessen auf Eis oder Schnee ausgefällten, abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Producte durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

α-Mononitrotrichlortoluol krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 92° (*Schultz 88,5°*), β-Mononitrotrichlortoluol in langen, spröden, Anfangs etwas gelblichen, nach längerem Liegen unter Trübung sich entfärbenden Nadeln vom Schmelzpunkt 60°.

Aufnehmen und Erwärmen der Trichlortoluole mit einem aus zwei Theilen rauchender Salpetersäure und einem Theil concentrirter Schwefelsäure bestehenden Gemisch liefert die Dinitroverbindungen. — Dabei kam zum Theil das 40 bis 50fache der Trichlortoluolmenge an Säuregemisch** in Anwendung und wurde bei α-Trichlortoluol nur ca. $^1/_2$ Stunde gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, wogegen es bei β-Trichlortoluol ca. $^3/_4$stündiger Behandlung mit dem Säuregemisch bei voller Wasserbadtemperatur bedurfte.

* *Schultz, Ann. 187. 278.*

** Vielleicht wäre die Nitrirung erleichtert worden, wenn durch Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure die verwendete concentrirte Schwefelsäure entsprechende Verstärkung erfahren hätte oder wenn statt letzterer ausschliesslich rauchende verwendet worden wäre.

Die Dinitroverbindungen wurden ebenfalls durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei α-Dinitrotrichlortoluol in demselben sich sehr schwerlöslich erwies und beim Erkalten seiner Lösung in Form schön weisser Blättchen oder auch Nädelchen vom Schmelzpunkt 227° *(Schultz 225°)* krystallisirte, β-Dinitrotrichlortoluol aber gedrungene, schwachgelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 141° bildete, welche in Alkohol bedeutend löslicher sind, als die Krystalle der α-Verbindung.

IV. Amidonitroverbindungen.

Unter Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren geht β-Dinitrotrichlortoluol nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in einen orangerothen Körper über, dessen Bildung auch schon nach ca. 4—6 stündigem Erhitzen auf 80° bis 100° vollständig ist. — Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich derselbe in Form langer weicher Nadeln vom Schmelzpunkt 192° ab. — Seine Verbrennung ergab:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_6Cl_3\overset{CH_3}{\underset{NH_2}{N}}O_2$:
C . . .	32,84	32,88
H . . .	2,19	1,96

Der Körper ist also ein Amidonitrotrichlortoluol.

Von fast demselben Schmelzpunkt *(191°)* wurde auf gleiche Weise aus α-Dinitrotrichlortoluol eine in schön orangegelben, etwas spröden Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten. — Salpetrigsaures Ammoniak konnte in beiden Fällen aus den letzten durch Verdunsten zur Trockne gebrachten Mutterlaugen mit Wasser ausgezogen werden, wonach die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Herausnahme von NO_2 unter Bildung von Am NO_2 und gleichzeitiger Einführung von NH_2 an Stelle von NO_2 beruht.

V. Amidoverbindungen.

Die Reduction der Nitro- zu Amidoverbindungen war Anfangs ausschliesslich durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure vorgenommen worden und nur die beim Erkalten der heissfiltrirten salzsauren Zinnchlorürlösungen auftretenden Abscheidungen, welche durch entsprechenden Wasserzusatz vervollständigt wurden, kamen zur weiteren Verarbeitung.

Das derart aus α-Mononitroverbindung erhaltene Product krystallisirte aus Alkohol unmittelbar in Form schön weisser, weicher Nadeln vom Schmelzpunkt 94°—95° *(Schultz 91°)*.

Die in gleicher Weise aus β-Mononitrotrichlortoluol sich ergebende Abscheidung* dagegen konnte erst nach entsprechendem Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mittelst überschüssiger Natronlauge — in welche die salzsaure Lösung eingetragen worden war — umkrystallisirt werden, und zwar aus über 60° siedendem Ligroin, welches beim Erkalten der concentrirten Lösung das β-Trichlortoluidin in Form äusserst weich anzufühlender, etwas schmutzig weisser Nädelchen vom Schmelzpunkt 105° zur Abscheidung brachte.

Demselben Reinigungsverfahren, das bei β-Trichlortoluidin vielleicht nur durch Salzbildung, bei den Toluylendiaminen aber auch durch merklichen Zinngehalt der Abscheidungen geboten war, wurden letztere immer unterzogen, lieferten jedoch verhältnissmässig schlechte Ausbeute an Diamin *(aus 5 gr Dinitroverbindung nur ca. 1 gr)*. Auch die von den Ausscheidungen abgesaugten Mutterlaugen gaben beim Eintragen in überschüssige Natronlauge keine belangreichen Fällungen mehr. Das so erhaltene Diamin war auch nicht rein.

* Beim Kochen mit Wasser verflüssigte sich diese Abscheidung *(salzsaures Salz!?)*, scheint also hiebei schon zersetzt zu werden?

Wurde in diesen Mutterlaugen das Zinn durch Zink ersetzt und entweder, wie bei Reduction von β-Dinitroverbindung, die neutrale Zinksalzlösung insgesammt, oder, wie bei Reduction von α-Dinitroverbindung, nur die beim Erkalten der Zinksalzlösung auftretende bräunliche und nach dem Abfiltriren wieder mit verdünnter Salzsäure aufgenommene Abscheidung in überschüssige Natronlauge eingetragen, so konnten namentlich bei α-Verbindung noch ziemlich beträchtliche Fällungen erhalten werden, von denen letztere nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt 105°, die aus β-Verbindung nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 102° besassen. Eine Chlorbestimmung ergab für den bei 105° schmelzenden Körper einen Chlorgehalt von 37,67% statt dem für Dichlortoluylendiamin zu erwartenden von 37%.

Diese weitergehende Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs — wie solche in Folge der überschüssig vorhandenen Mengen Salzsäure allerdings auch in ziemlich hohem Grade bei Ausfällung des Zinns durch das Zink in Betracht kam — war es muthmasslich, welche die Ausbeute an Diamin aus Dinitroverbindung auf diesem Wege so sehr beeinträchtigte, wie der Fall, und liess es rathsam erscheinen, in der Folge ein Reactionsgemisch, das keinen Wasserstoff entwickelte, in Anwendung zu bringen, in das dann die zuvor in entsprechende Lösung übergeführten Dinitroverbindungen bei möglichst hoher Temperatur eingetragen wurden. Das verwendete Reductionsgemisch bestand auf je 1 gr Dinitroverbindung aus

20 gr $SnCl_2 + 2H_2O$
20 „ HCl (1,19)
10 „ H_2O

und wurde α-Dinitroverbindung in möglichst concentrirter Eisessiglösung, β-Dinitroverbindung in ebenso concentrirter alkoholischer Lösung in die heisse Mischung unter Umschütteln und wiederholtem Aufkochen eingetragen. Die

anfänglich auftretende Gelbfärbung *(Bildung von Amidonitroverbindung)* verlor sich dabei immer schnell. — Auch war bei α-Dinitroverbindung schon nach kurzem Digeriren nahe der Siedetemperatur die Reduction eine vollständige, wogegen β-Dinitroverbindung mehrstündiges Erhalten nahe der Siedetemperatur unter Zusatz von etwas Zinn erforderte. Dem Reductionsgemisch der letzteren empfiehlt es sich, auch noch ca. $^1/_4$ Wasser zuzusetzen.

Beim Erkalten der Mischungen traten feine nadelförmige Krystallisationen auf, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wie erwähnt durch Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure und nochmaliges Ausfällen mittelst entsprechend abgekühlter überschüssiger Natronlauge, in welche die salzsaure Lösung eingetragen worden war, gereinigt wurden. Gelbfärbung beim Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure deutete auf unvollständige Reduction hin.

Derart gereinigt krystallisirte α-Trichlortoluylendiamin aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 196°.

Zum Umkrystallisiren von β-Diamin dagegen eignete sich namentlich das höher — von 50° bis 60° ab — siedende Ligroin. Das Diamin färbte sich beim Umkrystallisiren aus demselben sehr leicht etwas röthlich, namentlich wenn die Reduction keine ganz vollständige gewesen war, und schmolz bald bei 195°, bald bei 200°, bald bei 207° und zwar unter Zersetzung.

Aus 3 gr α-Dinitroverbindung konnten derart 1,3 bis 1,4 gr α-Diamin, aus 3 gr β-Dinitroverbindung ca. 1,0 gr β-Diamin erhalten werden.

Ob unter Vermittlung von Amidonitroverbindung die Ausbeute sich allenfalls hätte steigern lassen, wurde nicht untersucht.

Gegen Natronlauge scheint α-Diamin selbst beim Kochen unempfindlich zu sein, wogegen β-Diamin beim Kochen mit Natronlauge deutlichen Geruch nach Phenol zu erkennen gab.

In geringem Grade war ein solcher auch beim Erhitzen von β-Amidonitroverbindung mit Natronlauge bemerkbar.

VI. Acetylamidoverbindungen.

Sechsstündiges Kochen von α-Diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ergab ein durch Eintragen in Sodalösung zur Abscheidung und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in die Form krystallheller gedrungener Nädelchen vom Schmelzpunkt 220° gebrachtes Acetylderivat, dessen Analyse für ein tetracetylirtes Diamin sprach. Der Chlorgehalt wurde zu 27,5 ermittelt, während $C_6Cl_3 \cdot {}^{CH_3}_{[N(C_2H_3O)_2]_2} = 27{,}06\,\%$ Cl verlangt und war hienach die Acetylirung noch keine ganz vollständige gewesen.

Lösung von α-Diamin in Eisessig färbte sich beim Kochen schnell dunkel. Der nach ca. 25stündigem Kochen beim Eintragen in Sodalösung erhaltene schwarze Körper wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Auch beim Kochen von β-Diamin mit Eisessig stellte sich nach und nach eine dunkle Färbung ein. Beim Eintragen der Lösung in Sodalösung wurde ein braungefärbter Körper abgeschieden, der nach ca. 40- bis 50stündigem Kochen der Eisessiglösung neben schmierigen Producten grossentheils aus einem in verdünnter Salzsäure leichtlöslichen Körper bestand und beim Eintragen des salzsauren Auszuges in Sodalösung nunmehr einen weissen, flockigen Niederschlag gab, welcher aus Alkohol in etwas bräunlich gefärbten glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 300° bis 310° krystallisirte und der Analyse nach eine Anhydrobase war.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6Cl_3{}^{CH_3}_{N}{}^{NH}_{N}C.CH_3$:
C . . .	42,98	43,29
H . . .	3,05	2,81
Cl . . .	42,58	42,60

β-Trichlortoluylendiamin ist folglich ein Orthodiamin, welches die beiden benachbarten NH_2-Gruppen entweder in nächster Nachbarschaft zu CH_3, oder aber in Parametastellung zu demselben enthalten muss.

VII. Trichlortoluchinon.

Bei Einwirkung von verdünnter Chromsäuremischung auf feingepulvertes α-Diamin färbte sich dasselbe zunächst schwarz *(Chromsaures Salz!?)*. Nach kurzer Zeit machten sich an der Flüssigkeitsoberfläche gelbgefärbte, suspendirte Theilchen bemerkbar, welche an Menge mehr und mehr zunahmen, und dürfte es sich behufs Darstellung belangreicherer Mengen derselben allenfalls empfehlen, berechnete Mengen von verdünnter Chromsäuremischung unter gelindem Erwärmen auf α-Diamin einwirken zu lassen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei die goldgelben Krystallflitter des Chinons durch rasches Abkühlen der alkoholischen Lösung zur Abscheidung gebracht wurden, zeigte dasselbe den Schmelzpunkt 233°* und einen Chlorgehalt von 47,25%. *(Verlangt 47,23%.)*

Es liegt sonach in α-Trichlortoluylendiamin ein Paradiamin vor, dementsprechend für α-Trichortoluol nur die eine Constitution 3:4:6, oder — was gleichbedeutend — 2:4:5 möglich ist.

VIII. Benzalchloride.

Dieselben wurden durch Einleiten von Chlor in die siedenden Trichlortoluole dargestellt, und zwar erschien es rathsam, das Chlor nicht in den Dampf, sondern in die siedende Flüssigkeit selbst einzuleiten, indem beim Chloriren im Dampf 28 gr β-Trichlortoluol erst nach 7 bis 8 Stunden das erforderliche Gewicht 35 gr *(statt der berech-*

* Nach *Hayduck, Ann. 172. 210* — schmilzt Trichlortoluchinon bei 232°.

neten 38 gr) erreicht hatten und 12 gr reinstes β-Benzalchlorid vom Schmelzpunkt 84° lieferten, wogegen beim Einleiten des Chlors in die siedende Flüssigkeit 56 gr β-Trichlortoluol schon nach 4 Stunden soweit bez. auf 73 gr *(statt auf 76 gr wie berechnet)* angewachsen waren und 34 gr β-Benzalchlorid vom Schmelzpunkt 80°—81° ergaben, welche durch Umkrystallisiren aus Ligroin voraussichtlich ohne besonderen Verlust in das Benzalchlorid vom Schmelzpunkt 84° hätten übergeführt werden können.

Beim Abdestilliren des rohen Benzalchlorids stieg das Thermometer schnell auf 275°, und es hinterblieb ein nicht ganz unbeträchtlicher kohliger Rückstand.

Das in der Hauptsache zwischen 275°—285° übergegangene dickflüssige Oel erstarrte beim Erkalten zu einer noch stark von Oel durchsetzten, harten Krystallmasse, welche zerrieben, abgesaugt und durch Decken mit wenig Ligroin gereinigt wurde. — Ihr Schmelzpunkt nach solcher Behandlung war 80°—81° und erhöhte sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus höher *(über 55°)* siedendem heissen Ligroin auf 84°. — Der Chlorgehalt ergab sich zu 66,96%, statt 67,11%, wie es die Berechnung verlangen würde.

Seinem Siedepunkt *(275°—285°)* nach unterscheidet sich also β-Trichlorbenzalchlorid kaum von dem nach Beilstein und Kuhlberg* bei 280°—281° siedenden α-Trichlorbenzalchlorid, welches, auf gleiche Weise wie β-Benzalchlorid dargestellt, in Form eines in der Hauptsache bei 277°—287° übergehenden dickflüssigen und flüssig bleibenden Oeles erhalten wurde und ähnlichen kohligen Rückstand**, wie β-Benzalchlorid hinterliess.

---

* *Ann. 150. 299.*

** Vielleicht wäre es desshalb geeigneter, bei α- wie β-Trichlortoluol statt über freier Flamme im Sieden, mittelst eines Oelbades auf Temperaturen zu erhalten, welche noch unterhalb der Siedetemperatur des Endproductes liegen.!?

IX. Aldehyde — Säuren.

Versetzte man das aus α-Trichlortoluol erhaltene ölförmige Benzalchlorid ohne weitere Reinigung mit rauchender Schwefelsäure, so löste sich dasselbe nach kurzer Zeit unter schwachem Erwärmen mit dunkelbrauner Farbe, welche bei Anwendung von etwa 2 Theilen Schwefelsäure nach einigen Minuten in Gelb übergieng, auf. — Weiterer Schwefelsäurezusatz veranlasste wieder dunkelbraune Färbung, deren Umwandlung in Gelb mit steigenden Schwefelsäuremengen sich merklich verlangsamte. Salzsäureentwicklung war keine bemerkbar und beruht die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure muthmasslich auf der Bildung von SO_2Cl_2, das sich dann allenfalls weiter zu $SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ umsetzt und als solches bei Gegenwart von überschüssigem SO_3 unzersetzt erhält. — Nach längerem Schütteln wurde, auf Eis oder Schnee gegossen und filtrirt, die abgesaugte Masse mit Aether aufgenommen, mit überschüssigem Natriumbisulfit längere Zeit behandelt, die ausgeschiedene Bisulfitverbindung hierauf durch Wasserzusatz in Lösung übergeführt, durch Ausschütteln dieser Lösung mit Aether von etwaigen Verunreinigungen befreit und nach geeignetem Aufwärmen *(zur Entfernung des in Lösung befindlichen Aethers)* mit heisser concentrirter Sodalösung versetzt.

Die Bildung der Bisulfitverbindung macht jedoch einige Schwierigkeit, und giengen auch bei grossem Ueberschuss an Natriumbisulfit und auch nach längerer Einwirkung desselben doch noch grössere oder kleinere Mengen Aldehyd in den ätherischen Auszug mit über. — Neben etwas schmierigen Producten enthielt letzterer auch α-Trichlorbenzoësäure, welche an ihrem Schmelzpunkt von 163° erkannt wurde. — Es dürfte jedoch fraglich sein, ob diese Säurebildung bei der Einwirkung der rauchenden Schwefel-

säure auf den Aldehyd mit unterlief, oder ob sie sich allenfalls mit dem Vorhandensein von etwas α-Trichlorbenzotrichlorid im Benzalchlorid erklärt. — Eine Gewichtszunahme aber konnte — wie auch bei β-Benzalchlorid — beim Chloriren im Dampf, trotz sehr lange fortgesetztem Chloriren, von der Bildung des Benzalchlorids ab nicht mehr beobachtet werden. — Aus 35 gr Benzalchlorid, welche mit der 5fachen Menge rauchender Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt worden waren, betrug die Ausbeute an α-Aldehyd, wie er nach dem Ausfällen mit Sodalösung zunächst bei 108°—112° schmolz, 14 gr *(27,2 gr hätten bei völliger Reinheit des Benzalchlorids der Berechnung entsprochen).*

Aus concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirte der Aldehyd in feinen weichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 112°—113°. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
C . . .	40,00	40,1
H . . .	1,56	1,43
Cl . . .	50,74	50,83

Aether gegenüber besitzt der α-Aldehyd in der Kälte etwa dieselbe Löslichkeit, wie Alkohol gegenüber. In Schwefelkohlenstoff und Benzol löst er sich leichter und noch leichter in Chloroform. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme, wenn je, so unter tiefergehenderer Zersetzung ein.

Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter ergab beim Erwärmen unter Gasentwicklung neben einem bei 123°—124° schmelzenden Aldehyd eine Säure vom Schmelzpunkt 221°—222°, welche hienach mit der Mononitrotrichlorbenzoësäure von Beilstein und Kuhlberg*

* *Ann. 152. 239.*

übereinstimmt. Den Schmelzpunkt 123°—124° besass auch das beim Behandeln der α-Trichlorzimmtsäure *(siehe Unten)* unter starker Gasentwicklung mit rauchender Salpetersäure erhaltene Product.

Bei Darstellung von β-Trichlorbenzaldehyd schien es sich zu empfehlen, etwas grössere Mengen rauchender Schwefelsäure anzuwenden und dieselben bei Wasserbadtemperatur auf das Benzalchlorid wirken zu lassen. Die Reinigung geschah wie Oben unter Vermittlung der Bisulfitverbindung und wurden z. B. aus 30 gr β-Benzalchlorid vom Schmelzpunkt 80° nach 35 Minuten langer Behandlung mit 250 gr rauchender Schwefelsäure im Wasserbad 14 gr β-Benzaldehyd vom Schmelzpunkt 90°, wie er beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Form schön weisser, feiner Nadeln aufgetreten war, erhalten *(24 gr hätten der Berechnung entsprochen)*. Ob in dem ätherischen Auszug auch etwas Säure enthalten war, liess sich wegen schwieriger Entfernung der begleitenden schmierigen Producte nicht durch den Schmelzpunkt entscheiden. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
C . . .	39,91	40,1
H . . .	1,42	1,43
Cl . . .	50,65	50,83

Die nicht ganz unbeträchtlichen Abweichungen von den berechneten Werthen erklären sich wahrscheinlich mit der schweren Verbrennbarkeit des β-Aldehyds.

An der Luft scheinen sich beide Aldehyde unverändert zu erhalten.

Oxydation mittelst Permanganat lieferte aus β-Trichlorbenzaldehyd beim Ansäuern der von Mangan befreiten alkalischen Lösung zunächst eine milchige Trübung, welche auch nach entsprechender Abkühlung noch die Bildung schöner Krystallisationen hinderte. Erst nach dem Abfil-

triren dieser Trübung, welche nur bei grösserer Concentration der Lösung zum Theil auch die Form öliger Tropfen annahm, vermochte die sich noch weiter ausscheidende Säure in krystallhellen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 129° aufzutreten. Unter Wasser verflüssigten sich dieselben schon bei ca. 80°. Die Analyse führte zu 47,17% statt den für Trichlorbenzoësäure erforderlichen 47,22%.

Das Kalksalz dieser β-Trichlorbenzoësäure scheint ziemlich leicht löslich zu sein und auch das Silbersalz scheidet sich erst aus stark concentrirter Lösung des Ammoniaksalzes beim Versetzen mit Silbernitratlösung nach und nach in Blättchen ab.

X. Trichlorzimmtsäuren.

Dieselben wurden in üblicher Weise aus den Aldehyden mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, mit Sodalösung aufgenommen, nach geeignetem Auskochen der nöthigenfalls noch zuvor filtrirten Lösungen mit Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei für α-Trichlorzimmtsäure ein aus 7 Theilen absoluten Alkohol und 1 Theil Wasser bestehendes Gemisch, für β-Trichlorzimmtsäure absoluter Alkohol in Anwendung kam.

α-Trichlorzimmtsäure krystallisirte in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 200°—201° und addirte leicht ein Mol. Brom.

β-Trichlorzimmtsäure konnte nur in Form kleiner Wärzchen vom Schmelzpunkt 185° erhalten werden. Sowohl die wässrige, wie auch die alkalische Lösung zeigte beim Kochen einen aromatischen Geruch.

XI. Monochlortoluole.

Die Möglichkeit, durch entsprechende Sulfurirung eine Trennung von Para- und Orthochlortoluol bewerkstelligen und aus betreffenden Chlortoluolsulfosäuren dann die Chlortoluole wieder abspalten zu können, veranlasste auch zur Darstellung von Monochlortoluol.

Aus 300 gr reinem Toluol, welches unter Zusatz von 1% sublimirtem Eisenchlorid und unter Kühlung mit Eiswasser bis zum Gewicht von 420 gr *(412 gr hätten der Berechnung entsprochen)* chlorirt worden war, wurden nach 6maligem Fractioniren ca. 240 gr zwischen 156°—161° siedendes Monochlortoluol erhalten. Dasselbe löste sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen und Umschütteln zum Theil auf und wurde auf Grund dessen in einem mit Kühlröhre versehenen Kolben unter möglichst lebhaftem Umschütteln mit 3 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure, welche ein spec. Gewicht von ca. 1,875 hatte, also ca. 85% H_2SO_4 enthielt, einige Zeit auf ca. 160° erwärmt, wobei allerdings zum Theil beträchtliche Mengen in Dampfform entwiechen. Nach geeignetem Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser wurde das ungelöste Monochlortoluol mit Dampf abgetrieben, getrocknet und nochmals mit der dreifachen Gewichtsmenge Schwefelsäure — diesmal aber am Rückflusskühler ohne Umschütteln und bei Temperaturen der Schwefelsäure von 160° bis 170° — einer längeren Behandlung unterzogen, betrug aber auch nach dieser Behandlung noch ca. 65 gr. Versetzen der entsprechend verdünnten Lösungen der Sulfosäuren mit Kalkmilch bewerkstelligte die Entfernung der Schwefelsäure in Form von Gyps und die Ueberführung in die Kalksalze, worauf durch Concentration der Kalksalzlösungen die Kalksalze abgeschieden wurden, und zwar ergab die erste Behandlung mit Schwefelsäure bei Concentration der Kalksalzlösung eine reichliche krystallinisch-blättrige Ausscheidung, welche durch fort-

gesetztes Sieden im Kolben über freier Flamme bis zur Bildung eines dicken Breies verstärkt, nach flüchtigem Abkühlen abgesaugt und durch Decken mit wenig Wasser gereinigt wurde. Die Mutterlauge, in gleicher Weise weiter concentrirt, lieferte noch mehrere krystallinisch-blättrige Ausscheidungen, welche aber zuletzt durch schlecht krystallisirendes Salz verunreinigt erschienen und von da ab nicht mehr mit den vorhergehenden, rein aussehenden Abscheidungen vereinigt, sondern mitsammt der Mutterlauge zur Trockne gebracht wurden. Das aus der ersten Behandlung sich ergebende Kalksalz bestand fast ausschliesslich aus diesem krystallinisch-blättrigen Salz, während die zweite Behandlung, bei welcher ein Abgang von 10 gr Monochlortoluol beobachtet wurde, fast ebenso ausschliesslich schlecht krystallisirendes Kalksalz lieferte *(das unter Umständen aber auch grossentheils Gyps war, wenigstens ergab die Abspaltung der Sulfogruppe aus den vereinigten Kalksalzrückständen nur geringe Mengen Kohlenwasserstoff)**.

162 gr Monochlortoluol vom Siedepunkt 156°—161° waren in Arbeit genommen worden, 65 gr unzersetzt geblieben. — Dabei wurden erhalten ca. 84 gr trocknes krystallinisch-blättriges Kalksalz und aus den Mutterlaugen desselben ca. 26 gr Trockenrückstand. — Der Analyse nach bestand das krystallinische Salz zu nahezu 95 % aus wasserfreiem monochlortoluolsulfosauren Kalk und zu ca. 5 % aus Gyps *(10,78 % Ca wurden erhalten, statt der für wasserfreien monochlortoluolsulfosauren Kalk zu erwartenden 8,87 % Ca. Die Verunreinigungen durch Gyps hatten sich bei Concentration der Kalksalzlösungen schon vor beginnender Ausscheidung des sulfosauren Salzes bemerkbar gemacht).* —

* Die Isolirung von Ortho- und Parachlortoluol, sowie das diesbezügliche Verhalten und der Grad der Reinheit des Parachlortoluols bedürfen, wie zum Theil schon aus obigen Zweifeln hervorgeht, in mancher Hinsicht noch der Wiederholung und Bestätigung.

Es kommen also nur ca. 80 gr an wasser- und gypsfreiem sulfosauren Kalksalz in Rechnung entsprechend 45 gr Monochlortoluol, und waren hienach ca. 162 − (75 + 45) = ca. 42 gr Monochlortoluol bei der ersten Behandlung, wo beim Umschütteln mit der etwas hoh erhitzten Schwefelsäure öfters starke Verdampfung eingetreten war, verloren gegangen.

Die Abspaltung der Sulfogruppe, welche auf ganz dieselbe Weise, wie bei den Trichlortoluolsulfosäuren vorgenommen wurde, war bei directer Verwendung des Kalksalzes erschwert durch die Abscheidung des schwefelsauren Kalkes und durch das dadurch veranlasste Schäumen und erfolgte desshalb unter Vermittlung des Natronsalzes, in welches das mit Wasser aufgenommene Kalksalz mittelst Sodalösung übergeführt wurde. — Die günstigste Temperatur *(Temp. der Flüssigkeit, nicht des Dampfes)* scheint ca. 170° zu sein. — Die Abspaltung vollzog sich jedoch langsamer und allmähliger als bei den Trichlortoluolsulfosäuren und scheint behufs annähernd befriedigender Ausbeute besondere, noch nicht sicher ermittelte Vorsichtsmassregeln zu erfordern. — Aus 76 gr Natriumsalz wurden ca. 30 gr Monochlortoluol erhalten. — Dasselbe destillirte bei 156° bis 157° *(Siedepunkt von Orthochlortoluol)* einheitlich über und lieferte bei der Oxydation mittelst Permanganat eine unmittelbar nach der Abscheidung bei 137° *(Schmelzpunkt von Orthochlorbenzoësäure nach Beilstein)*, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 140° schmelzende Chlorbenzoësäure, war also Orthochlortoluol.

In Betreff des von Schwefelsäure unangegriffen gebliebenen Monochlortoluols dagegen wies die Oxydation mittelst Permanganat auf Parachlortoluol hin, das allerdings durch Abkühlen auf ca. −20° nicht zum Erstarren zu bringen und voraussichtlich noch durch Dichlortoluol, möglicherweise auch noch durch geringe Mengen von Orthochlortoluol verunreinigt war.

Das krystallinisch blättrige Kalksalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wäre also orthochlortoluolsulfo-

saurer* Kalk gewesen und mit Rücksicht auf den durch Verdampfung erlittenen Verlust erscheint es gerechtfertigt, statt der 45 gr Monochlortoluol, wie sie den erhaltenen Mengen orthochlorsulfosauren Kalkes entsprochen hätten, in obigen 162 gr Monochlortoluol mindestens 50 gr Orthochlortoluol anzunehmen, was in Anbetracht der Verunreinigungen des Monochlortoluols etwa gerade der Hälfte des darin vorauszusetzenden Parachlortoluols gleichkommen würde. Auf zwei Theile Parachlortoluol wäre also im Monochlortoluol ca. ein Theil Orthochlortoluol in Rechnung zu bringen, was auch in folgenden Versuchen eine Stütze erhielt. — Wurde nämlich Para- und Orthochlortoluol, wie sie auf die erwähnte Weise isolirt worden waren, je für sich unter Zusatz von etwas Eisenchlorid in gewohnter Weise in Trichlortoluol verwandelt und nach 5—6 maligem Fractioniren die erhaltenen Trichlortoluole aus Methylalkohol umkrystallisirt, so liess schon die Uebereinstimmung der Krystallisationen mit den früher beobachteten in dem aus Para- wie aus Orthochlortoluol sich ableitenden Trichlortoluol auf das gleichzeitige Auftreten von α- wie β-Trichlortoluol schliessen und zwar in dem aus Parachlortoluol sich ableitenden Trichlortoluol auf beträchtliche Mengen α-, in dem aus Orthochlortoluol sich ableitenden Trichlortoluol auf stark überwiegende Mengen β-Verbindung.

Wurden dann ferner 10 gr des aus Parachlortoluol sich ableitenden Trichlortoluols in angegebener Weise einige Minuten lang bei ca. 60° mit 20 gr reiner rauchender Schwefelsäure geschüttelt, hienach mit etwas gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt und mit überhitztem Wasserdampf über entsprechend verdünnter Schwefelsäure abdestillirt**, so ergaben dieselben:

* Orthochlortoluolsulfosäure enthält nach *Hübner* und *Majert (Beilst. 860)* die Sulfogruppe in Metastellung zum Methyl.

** Siehe Seite 7.

6 gr α-Trichlortoluol *(wie es unterhalb 160° übergieng)*
und 3 „ β- „ *(von 210° ab übergehend)*,

wogegen aus 5 gr des von Orthochlortoluol sich ableitenden Trichlortoluols, welche mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des β-Trichlortoluols gegen Schwefelsäureanhydrid vorsichtshalber mit 5 gr reinem α-Trichlortoluol versetzt worden waren, auf gleiche Weise

1,0 gr α-Trichlortoluol *(die 5 gr reines abgerechnet)*
und 3,3 „ β- „ erhalten wurden.

In dem Verhältniss von 10:5 betheiligen sich nach obigen Versuchen Para- und Orthochlortoluol bei der directen Chlorirung des Toluols an der Bildung der beiden Trichlortoluole. — Addirt man dementsprechend die Mengen α- und β-Trichlortoluol, welche sich aus den 10 gr Parachlortoluol ableiteten, zu denen, welche aus den 5 gr Orthochlortoluol erhalten wurden, so müssen die sich ergebenden Mengen α- und β-Trichlortoluol bez.

7,0 gr α-Trichlortoluol
6,3 „ β- „

dem im gewöhnlichen Trichlortoluol obwaltenden Verhältniss von α- und β-Trichlortoluol zu einander entsprechen, was auch sehr nahe der Fall ist, indem nach Seite 8 15 gr unmittelbar aus Toluol dargestelltes und durch 6maliges Fraktioniren gereinigtes Trichlortoluol in der Hauptsache aus

6,9 gr α-Trichlortoluol
6,6 „ β- „ bestanden.

Von den nach Seite 16 für β-Trichlortoluol als allein möglich aufgestellten Constitutionen bleibt nun, da dieses selbst auch aus Parachlortoluol hervorzugehen vermag, nur noch die Constitution 2:3:4 übrig, und enthält sonach β-Trichlortoluol die beiden noch freien Stellen des Benzolkerns in 5:6 Stellung zur Methylgruppe, α-Trichlortoluol nach Seite 16 dieselben in 3:6 *(bez. 2:5)* Stellung.

XII. Chlorirung der Seitenkette.

Bezeichnend für das Verhalten des Chlors in der Seitenkette und für die beim Arbeiten mit Benzylchlorid oder Benzalchlorid zu berücksichtigenden Gesichtspunkte erwiesen sich einige Versuche behufs Darstellung von reinem Benzyläthyläther und von reinem Benzylacetat.

Bei Darstellung von Benzyläthyläther wurde zunächst mit verdünnter alkoholischer Kalilauge *(1:5 allenfalls)*, von der etwa die 3—4fache Menge in Anwendung kam, gekocht und nach ca. 1stündigem Kochen, während welcher Zeit sich die *(bei Verwendung von zu concentrirtem alkoholischen Kali etwas stürmische)* Hauptreaction abspielt, durch allmähligen Zusatz von festem Kali die Kalilauge mehr und mehr angereichert.

So leicht nun die Hauptreaction vor sich geht, so lange dauert es, bis die letzten Reste von Benzylchlorid zersetzt sind, und selbst bei einer Concentration der Kalilösung, bei welcher letztere auf dem Wasserbad kaum mehr im Sieden zu erhalten war, erforderte die vollständige Umsetzung immerhin ca. 30 Stunden.

Der Aethyläther wurde durch Zusatz entsprechender Mengen Wasser zu der Reactionsmasse unmittelbar abgeschieden, einige Male mit warmem Wasser ausgeschüttelt, sodann getrocknet und fractionirt und gieng nach entsprechendem Fractioniren bei 178° bis 180° über.

War die Einwirkung des alkoholischen Kalis eine vollständige gewesen, so konnte schon nach 2—3maligem Waschen mit Wasser in letzterem kein Chlor mehr nachgewiesen werden, wogegen bei einem Gehalt an unzersetztem Benzylchlorid die Chlorreaction sich auch nach noch so oftigem Ausschütteln mit Wasser nicht verlor.

Wenn nun auch der Benzyläthyläther keine, durch Wasser zersetzbaren Chlorverbindungen mehr enthielt, ja selbst wenn derselbe durch mehrstündiges Erhitzen von

Benzylchlorid mit concentrirtem alkoholischen Kali in zugeschmolzenem Rohr bei ca. 150° dargestellt worden war, gab er beim Verbrennen mit metallischem Natrium doch noch eine starke Reaction auf Chlor und lassen sich auch durch sehr oftiges Fractioniren die chlorhaltigen Verunreinigungen nicht vollständig entfernen. — Schon Sintenis* machte diese Beobachtung, und auch Behandlung mit Natriumamalgam erwies sich nach Ihm erfolglos.

Dieselben Schwierigkeiten, nur in noch höherem Grade, wie sie sich bei Benzyläthyläther bemerkbar machten, stellten sich der Reindarstellung von Benzylacetat durch Behandeln von Benzylchlorid mit alkoholischer Kaliumacetatlösung entgegen. — Gewöhnlich wurde die theoretisch erforderliche Menge Kaliumacetat in der entsprechenden Menge absoluten Alkohols gelöst, diese Lösung mit den betreffenden Mengen Benzylchlorid vereinigt und auf dem Wasserbad gekocht. — Nach vollzogener Hauptreaction wurde durch nachträglichen Zusatz von festem Kaliumacetat immer ein reichlicher Ueberschuss an letzterem hergestellt.

Die Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat auf Benzylchlorid ist nicht so lebhaft, wie die von alkoholischem Kali, die Zersetzung von Benzylchlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbad desshalb sehr langwierig, ja überhaupt fraglich. — Noch nach 70stündigem Erhitzen konnte Abscheidung von Chlorkalium beobachtet werden. — Nach möglichstem Abdestilliren des Alkohols — welch' letzterer immer Geruch nach Essigäther besass — wurde das Acetat mit Wasser abgeschieden, ertheilte demselben jedoch auch nach öfterem Waschen damit noch Chlorreaction, was bei Acetat, wie es bei 2stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat in zugeschmolzenem Rohr auf 160°—170° erhalten wurde, nicht der Fall war. — Auch nach ca.

* *Ann. 161. 330.*

5maligem Fractioniren gab Benzylacetat, wie es ziemlich scharf bei 204° überging, an warmes Wasser noch Salzsäure ab.

Oxydationsversuche, um über die Natur der chlorhaltigen Verunreinigungen im Benzyläthyläther Aufschluss zu erhalten, führten zu keinem Ergebniss.

Benzylchlorid selbst siedet übrigens stets innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen und entbindet mit dem, dass es ins Sieden kommt, immer zunächst etwas Salzsäure. — Die erstübergehenden Tropfen sind in Folge Feuchtigkeitsgehaltes trüb, Erscheinungen, welche in um so stärkerem Grade auftreten, je mehr das Benzylchlorid Gelegenheit hat, Feuchtigkeit anzuziehen und welche auf Verunreinigungen hinweisen, welche in der Natur des Benzylchlorids selbst begründet sind.

Liebmann* erwähnt diesen Umstand insofern, als er im Benzylchlorid freie Salzsäure voraussetzt.

Beilstein und Kuhlberg nehmen für Benzalchlorid, welches die Salzsäureentwicklung bei beginnendem Sieden in noch höherem Grade zeigt, die Umsetzung zu Benzaldehyd an. Dementsprechend müsste aus Benzylchlorid mit Wasser Benzylalkohol entstehen, welcher sich jedoch nur bei Temperaturen von 100° und bei sehr grossem Ueberschuss des Wassers** unverändert zu erhalten vermag, wogegen bei geringerem, aber immerhin noch ziemlich beträchtlichem Ueberschuss an Wasser und bei Temperaturen von 190° chlorhaltige Condensationsproducte auftreten, welche beim Destilliren in Dibenzyl, Benzyltoluol, Benzyläther sowie Anthracen zerfallen***.

Aehnliche Umsetzungen im Benzylchlorid werden wohl auch bei der Siedetemperatur des letzteren den geringen

---

* *Berl. Ber. 1882. 152.*

** *Niederist, Jhrsb. 1879, 383 u. 481.*

*** *Limpricht, Jhrsb. 1866, 592.*

Mengen von hygroskopisch angezogenem Wasser ihre Entstehung verdanken und werden das Auftreten chlorhaltiger Condensationsproducte veranlassen, welche sich der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Kaliumacetat entziehen, und da bei betreffenden Condensationen wieder Wasser frei werden und weitere Condensationen veranlassen kann, so liegt die Möglichkeit nahe, dass schon geringe Mengen Wasser merkliche Mengen solcher Condensationsproducte zu bilden vermögen.

Aus der Trübung der ersten, beim Destilliren des Benzylchlorids übergehenden Tropfen, welche sich in ganz derselben Weise bei längerem Stehen an der Luft oder bei Zusatz von Wasser einstellt, scheint zwar hervorzugehen, dass das Wasser — zum Theil wenigstens — auch unverändert mit Benzylchlorid überzugehen vermag, dass also vorstehende Gesichtspunkte für Benzylchlorid in untergeordneterem Grade zutreffen. Das stete Ansteigen der Temperatur beim Fractioniren von Benzylchlorid, sowie die unvollständige Umsetzungsfähigkeit des Chorgehalts mit alkoholischem Kali bez. mit Kaliumacetat wird sich aber immerhin am ungezwungensten mit der Bildung entsprechender Condensationsproducte erklären, wobei immer noch auffallend bleibt, dass das alkoholische Kali und das Kaliumacetat anfangs so leicht, im weiteren Verlauf dann so langsam und allmählig sich mit dem überhaupt reactionsfähigen Chlor* umsetzen.

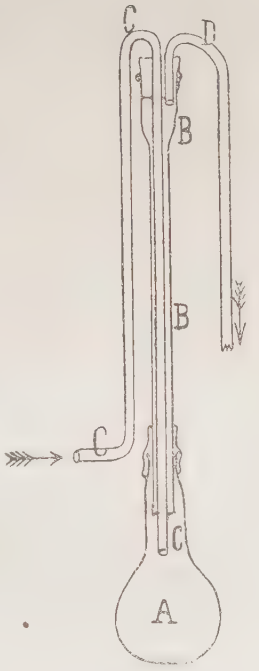
Mit frisch fractionirtem Benzylchlorid geschüttelt, giebt Wasser nicht sofort die Chlorreaction. Erst beim Erwärmen, oder nach längerer Einwirkung in der Kälte tritt solche ein.

An eine gründliche Reinigung durch Fractioniren ist in Folge dieser Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeitsmengen,

* Die Menge von ausgeschiedenem KCl bei Einwirkung von alkoholischem Kali oder von alkoholischem Kaliumacetat könnte also einen Massstab für den Gehalt an reactionsfähigem Chlor an die Hand geben. — Vergleiche auch *K. E. Schulze. Berl. Ber. 1884. 1675.*

wie sie sich beim Fractioniren kaum oder wenigstens nur mittelst der complicirtesten Apparate ausschliessen lassen würden, bei Benzylchlorid nicht wohl zu denken und noch weniger bei Benzalchlorid, bei welchem die stetige Neubildung von Condensationsproducten mit Wiederholung des Fractionirens immer wieder beträchtliche Theile den höher siedenden Fractionen zuführt und hiedurch die einzelnen Fractionen immer wieder vermischt und vermengt.

Auf Ausschluss von Feuchtigkeit ist desshalb beim Chloriren in der Seitenkette mit besonderer Sorgfalt zu achten und kam hiefür wie auch zum Chloriren kleinerer Toluolmengen im Kern beistehend skizzirter Apparat in Anwendung, bei dem *A* den Reactionskolben, *B* die Kühlröhre, über die bei entsprechend nieder siedenden Ausgangsmaterialien nöthigenfalls noch die Hülse für Wasserkühlung zu streifen ist, ferner *C* die durch *B* hindurchgeführte Zuleitungs-, *D* die Ableitungsröhre für Salzsäure bez. unabsorbirtes Chlor darstellt. Die Verbindung von *A* mit *B* vermittelt ein geeignetes mit Schnur oder Draht umwickeltes Kautschuckstück*, das über den durch entsprechendes Ausziehen auf die Weite von Kühlröhre *B* gebrachten Kolbenhals und über Röhre *B* gestreift wurde. *C* und *D* dagegen erhielten ihre Verbindung mit *B* durch einen gut schliessenden und von Aussen mit Paraffin ge-



* Korke, welche sehr leicht zerfressen werden und dabei Feuchtigkeit abgeben, sind hier zu vermeiden.

dichteten Kork. Um auch bei kürzerer oder längerer Unterbrechung des Chlorstroms den Zutritt von Feuchtigkeit auszuschliessen, wurde der Abzugsröhre *D* nahe ihrer Verbindungsstelle mit *B* gewöhnlich noch ein geeignetes Chlorcalciumrohr vorgelegt.

Die in der Figur wiedergegebenen Verhältnisse von *C* und *B* entsprechen übrigens dem Chloriren im Dampf. Sollte das Chlor in die Flüssigkeit eingeleitet werden, so wurden dieselben immer entsprechend tiefer gestellt.

Nach Vorstehendem

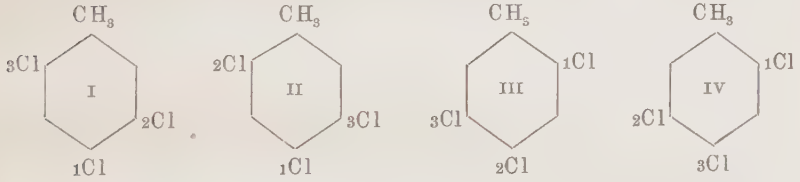
kommt nun: α-Trichlortoluol die Constitution 3 : 4 : 6

β- „ „ „ 2 : 3 : 4

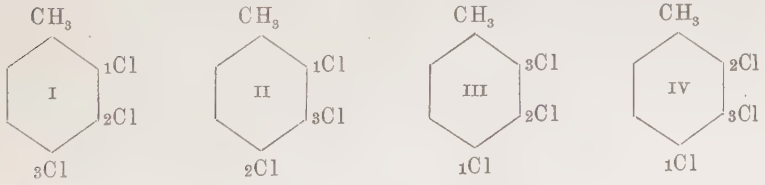
zu und vermögen Beide sowohl aus Para-, wie aus Orthochlortoluol hervorzugehen, beiden liegen also mit Rücksicht auf die Reihenfolge, in welcher die Cl eintreten, zum Mindesten je zwei verschiedene Entstehungsweisen zu Grunde, und da nach Schultz* bei Chlorirung von Toluol drei verschiedene Dichlortoluole, nämlich 3 : 4, 2 : 4 und 2 : 3 (*2 : 5?*) auftreten, so können unter Umständen auch drei, wenn nicht vier verschiedene Entstehungsweisen in Betracht kommen.

Möglich sind — ihrer Ableitung aus Para- und Orthochlortoluol zufolge — für α- wie β-Trichlortoluol je vier Entstehungsweisen, nämlich für:

α-Trichlortoluol



β-Trichlortoluol



Die den Cl beigesetzten Nummern sollen dabei die Reihenfolge zum Ausdruck bringen, in welcher die Cl nach

* *Ann. 187, 285.*

und nach eintreten. Die thatsächlich zutreffenden Entstehungsweisen werden allerdings erst mit Feststellung der aus Para-, sowie der aus Orthochlortoluol sich ableitenden Dichlortoluole ihre endgiltige Erledigung finden.

Eigenthümlich ist, dass in beiden Trichlortoluolen die zwei noch freien Stellen des Benzolkerns je in Ortho- und in Metastellung zu CH_3 sich befinden, was die Vermuthung nahe legen könnte, dass die Rolle der Chlorüberträger weniger eine übertragende, als vielmehr eine von bestimmten Stellen des Benzolkerns aus wirkende dirigirende ist, eine Wirkung, die bei der Chlorirung des Toluols also bald von der Meta-, bald von der Orthostelle oder aber von beiden aus erfolgen und sich mit jedem Neueintritt von Chloratomen auf andere, noch weniger weit chlorirte Toluolmoleküle werfen müsste. Dass die schon vorhandenen Radicale nicht so unbedingt massgebend für die Stellungnahme der noch weiter eintretenden sind, dafür könnte sprechen, dass z. B. bei Einwirkung von Brom auf Benzolsulfosäure — welche allerdings 150° erfordert und nicht ganz glatt verläuft — Metabrombenzolsulfosäure* entsteht und nicht Parabrombenzolsulfosäure, wie sie sich beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure ausschliesslich bildet; sowie ferner, dass beim Nitriren von Monohalogenbenzolen neben Ortho- überwiegend Paraderivate sich bilden** während die unter Vermittlung von Jod oder Antimonpentachlorid sich vollziehende Chlorirung von Nitrobenzol Metachlornitrobenzol*** liefern soll.

Auch die Schwierigkeit, mit welcher von den Trichlortoluolen ab weitere Chlorirung im Kern sich zu bewerkstelligen scheint, könnte in obiger Vermuthung bestärken,

* *Garrik, Ztschrft f. Ch. 1869. 549. Beilst. 848.*

** *Riche, Ann. 121. 357. Beilst. 830. Sokolow, Ztschrft f. Ch. 1866. 621.*

*** *Laubenheimer, Berl. Ber. 1874. 1765. Beilst. 830.*

wonach also der Wirksamkeit des Clorüberträgers gleichsam eine Anlagerung oder molekulare Verbindung desselben vorhergehen würde.

Einer ähnlichen Anlagerung bez. Wechselwirkung von Schwefelsäure wird es dann vielleicht auch zuzuschreiben sein, dass in betreffenden Chlortoluolsulfosäuren unter obwaltenden Umständen die Affinität der Chlortoluole zur Sulfogruppe durch die Neigung der Chlortoluole, sich zu verflüchtigen, in den Hintergrund gedrängt wird und glatte Abspaltung der Chlortoluole erfolgt.

Das Vorhandensein zahlreicherer Angriffspunkte im Monochlortoluol und der dadurch bedingte leichtere Eintritt der Sulfogruppe wird dabei theilweise Rückbildung von Sulfosäure veranlassen und hiedurch die Abspaltung aus Orthochlortoluolsulfosäure erschweren.

Von den beiden Trichlortoluolen sulfurirt sich β-Trichlortoluol bedeutend leichter, als α-Trichlortoluol und liefert zwei verschiedene Sulfosäuren, wonach also die SO_3H-Gruppe sowohl Ortho- wie Metastellung zu CH_3 zu besetzen vermag, während beim Nitriren der beiden Trichlortoluole immer nur eine einzige Mononitroverbindung beobachtet wurde, und zwar scheinen α- und β-Mononitrotrichlortoluol gleich leicht zu enstehen, wogegen die Bildung von β-Dinitroverbindung allem Anschein nach mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist als die von α-Dinitroverbindung, was wohl mit der Orthostellung der zuletzt eintretenden NO_2-Gruppe zu der in β-Mononitrotrichlortoluol schon vorhandenen in Zusammenhang steht.

Die Stellung, welche die ersteintretende NO_2-Gruppe dabei einnimmt, wird voraussichtlich bei α- wie bei β-Trichlortoluol die Orthostellung zu CH_3 sein, welcher in α-Trichlortoluol nur 1 Cl, in β-Trichlortoluol gar keines benachbart ist, wesshalb wohl auch β-Trichlortoluidin mit Salzsäure noch ein Salz zu geben vermag, α-Trichlortoluidin nicht.

In die Orthostellung zu CH_3 werden sich aber wohl auch noch weiter eintretende Cl oder aber SO_3H mit Vorliebe begeben, wenigstens sprechen für die übereinstimmende gegenseitige Beeinflussung von NO_2 und Cl mannigfache Beispiele:

So entsteht aus Nitroparadichlorbenzol $C_6H_3\begin{matrix}Cl\ (1)\\NO_2\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$ beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Orthonitroparachloranilin* $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\ (1)\\NO_2\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$. — Auch in dem beim Erhitzen mit alkoholischem KSH aus Nitroparadichlorbenzol entstehenden Chlornitrophenylsulfid** ist voraussichtlich das ursprünglich in Orthostellung zu NO_2 befindliche Cl durch S ersetzt, entsprechend der Constitution $C_6H_3\begin{matrix}S\ (1)\\NO_2\ (2)\\Cl\ (4)\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}C_6H_3$, wogegen in Chlororthodinitrobenzol $C_6H_3\begin{matrix}Cl\ (1)\\NO_2\ (3)\\NO_2\ (4)\end{matrix}$ beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder mit alkoholischem KSH Ersatz von NO_2, und zwar im einen Fall durch NH_2, im andern durch SH stattfindet, indem $C_6H_3\begin{matrix}Cl\ (1)\\NH_2\ (3)\\NO_2\ (4)\end{matrix}$***, bez. $C_6H_3\begin{matrix}Cl\ (1)\\SH\ (3)\\NO_2\ (4)\end{matrix}$** gebildet wird.

Der bei Gegenwart von NO_2 zu beobachtende leichte Ersatz von Cl durch NH_2 unter Vermittlung von Ammoniak scheint immer Orthostellung von NO_2 zu Cl vorauszusetzen†. — NO_2 und NO_2 jedoch scheinen alkoholischem Ammoniak gegenüber, wie das Beispiel von α-Dinitrotrichlortoluol zeigt, auch in Parastellung verdrängende Wirkung aufeinander ausüben zu können und ist dieselbe

---

* *Körner, Jhrsb. 1875, 351.*

** *Beilstein und Kurbatow, Berl. Ber. 1878, 2056.*

*** *Laubenheimer, Berl. Ber. 1876, 1827*

† Vergleiche auch *Meyer* und *Wurster, Ann. 171, 59.*

augenscheinlich beträchtlich stärker, als die von NO_2 auf benachbartes Cl, wie es sich ja in beiden Dinitrotrichlortoluolen vorfindet, und zwar wird von der Substitution durch NH_2 voraussichtlich immer das in Metastellung befindliche, auf beiden Seiten von negativen Radicalen eingeschlossene NO_2 betroffen werden.

Eigenthümlich ist dann die Phenolbildung beim Kochen von β-Trichlortoluylendiamin mit Natronlauge. Bei benachbarter NO_2-Gruppe wird zwar durch kochende Kali- oder Natronlauge häufig Ersatz von NH_2 durch OH bewerkstelligt:

So giebt Nitroparatoluidin $C_6H_3\begin{matrix}CH_3(1)\\NO_2(3)\\NH_2(4)\end{matrix}$ Nitroparakresol $C_6H_3\begin{matrix}CH_3(1)\\NO_2(3)\\OH(4)\end{matrix}$*; Nitroparaphenylendiamin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(3)\\NH_2(4)\end{matrix}$ giebt Nitroamidophenol $C_6H_3\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(3)\\OH(4)\end{matrix}$**; Chlordinitranilin $C_6H_2\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(2)\\Cl(4)\\NO_2(6)\end{matrix}$ geht leicht in Chlordinitrophenol $C_6H_2\begin{matrix}OH(1)\\NO_2(2)\\Cl(4)\\NO_2(6)\end{matrix}$ über*** und auch NO_2 kann durch ein benachbartes NO_2 verdrängt werden, wie das Beispiel von Orthodinitrobenzol† zeigt, welches beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge Orthonitrophenol liefert.†† — β-Amidonitrotrichlortoluol jedoch, welches NO_2 und NH_2 benachbart enthält, giebt

* *P. Wagner, Berl. Ber. 1874, 537 und 1269.*

** *Barbaglia, Berl. Ber. 1874, 1259.*

*** *Körner, Jhrsb. 1875, 353; Beilst. 881.*

† *Laubenheimer, Berl. Ber. 1876, 1828.*

†† Ueber das diesbezügliche Verhalten der beiden Dinitrotrichlortoluole wurden noch keine Versuche angestellt. Auch beschränkten sich die mit Trichlortoluylendiaminen und Amidonitroverbindungen ausgeführten ausschliesslich darauf, ob beim Kochen mit Natronlauge Phenolgeruch bemerkbar war, oder nicht, setzten also Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen voraus.

weit schwächeren Phenolgeruch, als β-Diamin, α-Diamin, sowie α-Diamidonitroverbindung geben gar keinen und wäre hienach die Phenolbildung von β-Diamin auf die Orthostellung von NH_2 zu NH_2 zurückzuführen.

Vorwiegend mit der Orthostellung von NO_2 zu NH_2 ist dann die orangerothe Farbe von β-Amidonitrotrichlortoluol in Verbindung zu bringen, wie ja Farbe und Orthostellung überhaupt gern Hand in Hand gehen. Orthonitranilin ist zwar noch orangegelb gefärbt, dagegen besitzt sowohl Parachlororthonitranilin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(2)\\Cl\ (4)\end{matrix}$, wie auch das obenerwähnte Nitroparaphenylendiamin $C_6H_3\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(2)\\NH_2(4)\end{matrix}$ orangerothe Farbe, welche durch Einführung von OH an Stelle von NH_2 nicht wesentlich beeinträchtigt wird, eine Uebereinstimmung von NH_2 und OH, für welche auch die übereinstimmende Farbe von Orthonitranilin und Orthonitrophenol, sowie das Farbvermögen der beiderseitigen Triphenylmethanderivate und auch die Ueberführbarkeit von Orthodiaminen wie Orthoamidophenolen in Anhydrobasen Beispiele an die Hand geben können.

Führt man bei Parachlororthonitranilin in die noch freie Orthostellung zu NH_2 eine weitere NO_2-Gruppe ein, wodurch Chlordinitranilin $C_6H_2\begin{matrix}NH_2(1)?\\NO_2(2)\\Cl\ (4)\\NO_2(6)\end{matrix}$ * entsteht, so wird die Farbe wieder gelb (?) und erst weitere Einführung von Cl, wie sie in Dichlordinitranilin $C_6H\begin{matrix}NH_2(1)\\NO_2(2)\\Cl\ (3)\\Cl\ (4)\\NO_2(6)\end{matrix}$ ** stattgefunden hat, oder aber (?) Ersatz von Cl durch NO_2, wie im

* *Beilst. 881.*

** *Beilst. 882.*

Pikramid $C_6H_2 \begin{matrix} NH_2{}^{(1)} \\ NO_2{}^{(2)} \\ NO_2{}^{(4)} \\ NO_2{}^{(6)} \end{matrix}$* vermag diesen Einfluss der in Stellung 6 befindlichen NO_2-Gruppe wieder aufzuheben und die rothe Farbe wieder herzustellen.

Die orangerothe Farbe von β-Amidonitrotrichlortoluol scheint also wesentlich durch die Gegenwart des Chlors bedingt zu sein, und dass auch ohne Orthostellung von NO_2 und NH_2 bez. dass bei entsprechendem Vorhandensein von Chlor auch Parastellung von NO_2 und NH_2 das Auftreten von Farbe bedingen kann, dafür könnte die orangegelbe Farbe von α-Amidonitroverbindung sprechen. — Welcher Einfluss der CH_3-Gruppe zukommt, dafür fehlt es allerdings noch an entsprechenden Anhaltspunkten.

Hervorzuheben ist nun noch die Neigung von β-Trichlortoluol, Sulfotoluid zu bilden, und auch die Leichtigkeit, mit welcher sich in α-Trichlortoluylendiamin alle Wasserstoffe der beiden NH_2-Gruppen durch Acetyl ersetzen lassen, sowie ferner die Widerstandsfähigkeit der beiden Trichlorbenzaldehyde, namentlich von β-Aldehyd gegen rauchende Schwefelsäure.

In Beifolgendem sind dann den vorstehenden Betrachtungen entsprechend die Constitutionen der bei der Arbeit in Betracht gezogenen Verbindungen, sowie die Schmelz- und Siedepunkte derselben — welch' letztere allerdings für Münchener Verhältnisse *(mittlerer Barometerstand ca 716 mm)* gelten und, wie auch die Schmelzpunkte, nur eben in möglichste Uebereinstimmung mit einem zuverlässigen Normalthermometer gebracht sind — übersichtlich zusammengestellt.

---

* *Org. Chemie von Richter 1882, S. 537.* Nach anderen Angaben — *Pisani, Ann. 92. 326* — soll Pikramid allerdings nur dunkelgelb gefärbt sein und bläulichen Schimmer besitzen.

	Seite.	Constitution.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.	
α-Trichlortoluol	5	3 : 4 : 6	229°-230°	82°	*Limpricht.*
β- „	5	2 : 3 : 4	231°-232°	41°	
Tetrachlortoluol	9	—	263°	96°	*Beilstein.*
α-Trichlorbenzalchlorid . .	17	—	280°-281°	—	*Beilstein.*
β- „ . .	17	—	275°-285°	84°	
α-Trichlorbenzaldehyd . . .	19	—	—	112°	*Beilstein.*
β- „ . . .	20	—	—	90°	
α-Trichlorbenzoësäure . . .	18	—	—	163°	*Jannasch.*
β- „ . . .	21	—	—	129°	
α-Trichlorzimmtsäure . . .	21	—	—	201°	
β- „ . . .	21	—	—	185°	
α-Mononitrotrichlortoluol .	10	$CH_3:NO_2:Cl:Cl:Cl$ 1 2 3 4 6 ?	—	92°	*Schultz.*
β- „ .	10	$CH_3:Cl:Cl:Cl:NO_2$ 1 2 3 4 6 ?	—	60°	
α-Dinitrotrichlortoluol . .	11	—	—	227°	*Schultz.*
β- „ . .	11	—	—	141°	
α-Trichlortoluidin	12	—	—	95°	
β- „	12	—	—	105°	
α-Amidonitrotrichlortoluol .	11	$CH_3:NO_2:Cl:Cl:NH_2:Cl$ 1 2 3 4 5 6 ?	—	191°	
β- „ .	11	$CH_3:Cl:Cl:Cl:NH_2:NO_2$ 1 2 3 4 5 6 ?	—	192°	
α-Trichlortoluylendiamin . .	14	—	—	196°	
β- „ . .	14	—	—	207°	
Anhydrobase von β-Derivat .	15	—	—	310°	

Die Stellung ist auf den Siedepunkt der beiden Trichlortoluole in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Monochlortoluole und der Toluidine also wenig von Einfluss. So siedet:

Orthochlortoluol bei 157° und ist flüssig,
Metachlortoluol „ 156° „ „ „
Parachlortoluol „ 160° „ schmilzt bei 6,5°.

Es siedet ferner:

Orthotoluidin bei 197° und ist flüssig,
Metatoluidin „ 197° „ „ „
Paratoluidin „ 198° „ schmilzt bei 45°.

Geringfügige Beeinflussung der Siedepunkte durch die Stellung findet sich überhaupt mit Vorliebe bei Substituenten des Benzolrings, welche sich in ihrem Charakter nicht oder nur wenig von einander unterscheiden und einander wenig beeinflussen, so bei Dichlor-, Dibrom-, Dijod-, Chlorjod- und Dimethylbenzolen.

Ortho-Dichlorbenzol z. B. siedet bei 179°,
Meta-Dichlorbenzol „ „ „ „ 172°,
Para-Dichlorbenzol „ „ „ „ 172° und schmilzt bei 53°.

Orthochlorjod siedet bei 230°,
Parachlorjod „ „ 228° und schmilzt bei 56°,

wogegen

Orthoxylol bei 142° siedet,
Metaxylol „ 140°,
Paraxylol „ 136°.

Im Gegensatz zu den Chlortoluolen und den Toluidinen sind bei diesen die Siedepunkte der Metaderivate gleich oder nahezu gleich denen der Paraderivate. — Nur bei den Dimethylbenzolen, welche ausnahmsweise auch einen allmähligen Uebergang der Siedepunkte zu verzeichnen haben, nähert sich der Siedepunkt des Metaderivates wieder dem vom Orthoderivat. — Auch ist in weiterem Gegensatz zu Chlortoluol und Toluidinen bei allen vorstehenden Isomeren der Siedepunkt vom Orthoderivat der höchste. — Manchmal kommt übrigens auch dem Metaderivat der höchste Siedepunkt zu.

Orthokresol z. B. siedet bei 188° und schmilzt bei 30°,
Metakresol „ „ „ „ 201° „ ist flüssig,
Parakresol „ „ „ „ 198° „ schmilzt bei 36°.

Dass nicht auch bei Phenylendiaminen und Dioxybenzolen die Orthostellung den höchsten Siedepunkt bedingt, erklärt sich vielleicht mit der leicht zu beeinflussenden und umsetzungsfähigen Natur von NH_2 und OH, welche bei Orthostellung voraussichtlich am stärksten sich geltend macht und unter Umständen auch schon mehr oder minder weitgehende Zersetzung bei der Siedetemperatur mit sich bringt.

Orthophenylendiamin z. B. siedet bei 252° u. schmilzt bei 102°,
Metaphenylendiamin „ „ „ „ 276° „ „ „ 63°,
Paraphenylendiamin „ „ „ „ 276° „ „ „ 140°.

Ferner: Brenzkatechin bei 240°—245° und schmilzt bei 104°,
Resorcin „ 276° „ „ „ 110°,
Hydrochinon „ ? „ „ „ 169°.

Meta- und Paraderivat sind sich also in Betreff ihrer Siedepunkte auch bei diesen noch gleich. — Sehr beträchtlich unterscheidet sich von denselben aber das Orthoderivat, welches zudem tiefer siedet, und bildet hier also die Orthostellung einen Gegensatz zu Meta- und Parastellung, wie er sonst nur bei ausgesprochenem Gegensatz der beiden Substituenten sich einzustellen scheint, indem z. B.

Orthochloranilin bei 207° siedet,
Metachloranilin „ 230°,
Parachloranilin „ 231° *(Schmelzpunkt 70°).*

Von den Chlorphenolen dagegen das

Orthoderivat bei 175°,
Metaderivat „ 214° *(Schmelzpunkt 28°),*
Paraderivat „ 217° *(* „ *37°).*

Ein sehr allmähliger Uebergang von Orthoderivat als niederst- zu Paraderivat als höchstsiedendem findet sich dann bei den Nitrotoluolen. So siedet:

Orthonitrotoluol bei 223° und ist flüssig,
Metanitrotoluol „ 230° „ schmilzt bei 16°,
Paranitrotoluol „ 237° „ „ „ 54°.

Ob nun der vorstehenden Auffassung entsprechend z. B. mit Rücksicht auf das Verhältniss der Siedepunkte von Chloranilinen und Chlorphenolen zu einander Cl einen grösseren Gegensatz zu OH bildet, als Cl zu NH_2, oder ob mit Rücksicht auf das Siedepunktsverhältniss der Nitro-, Amido- und Chlortoluole zu einander der Gegensatz von NO_2 zu CH_3 grösser ist, als der von Cl oder NH_2 zu CH_3 etc., dafür dürften immerhin noch anderweitige Anhaltspunkte erforderlich sein. — Im Allgemeinen scheint jedoch, wo nicht besondere Umstände in Betracht kommen, analog wie bei Trichlortoluolen auch bei anderen isomeren Toluolen die Stellung von geringem Einfluss auf den Siedepunkt zu sein.

Mit fortschreitender Einführung von Chlor in den Kern von Toluol vollzieht sich augenscheinlich eine ziemlich regelmässige Erhöhung des Siedepunktes. So siedet:

		Differenz:
Monochlortoluol bei ca.	160°	
		36°
Dichlortoluol „ „	196°	
		34°
Trichlortoluol „ „	230°	
		33°
Tetrachlortoluol „ „	263°	
		38°
Pentachlortoluol* „ „	301°	

Bei Einführung von Chlor in die Seitenkette dagegen vermindert sich mit zunehmendem Chlorgehalt der Einfluss des Chlors auf den Siedepunkt sehr schnell, trotzdem das ersteintretende Chlor auf den Siedepunkt von merklich stärkerem Einfluss ist, als beim Chloriren im Kern. *(Siedepunkt von Toluol 110°).* So sieden:

		Differenz:
Benzylchlorid bei ca.	176°	
		30°
Benzalchlorid „ „	206°	
		7°
Benzotrichlorid „ „	213°	

* Im Vergleich mit den anderen, für Münchener Verhältnisse zutreffenden Siedepunkten dürfte der Siedepunkt von Pentachlortoluol wahrscheinlich um ca. 5° tiefer liegen.

eine Wirkung, welche durch gleichzeitige Einführung von Chlor in den Kern etwas ausgeglichen zu werden scheint, indem z. B.

		Differenz:
Parachlorbenzylchlorid	bei 213° siedet,	21°
Parachlorbenzalchlorid	„ 234°	11°
Parachlorbenzotrichlorid	„ 245°	

Ueber die entsprechenden Trichlortoluolderivate scheinen die Angaben noch unzuverlässig zu sein, wenigstens lauten dieselben

		Diff.:
bei Trichlorbenzylchlorid	auf einen Siedepunkt von 273°	7°
„ Trichlorbenzalchlorid	„ „ „ „ 280°	27°
„ Trichlorbenzotrichlorid	„ „ „ „ 307°	

was sich unter Umständen mit einer Vermengung von korrigirten *(Benzylchlorid und Benzotrichlorid!?)* mit unkorrigirten *(Benzalchlorid)* Siedepunkten erklärt.

In weit auffälligerer Weise, als in den Siedepunkten der beiden Trichlortoluole kommt die Verschiedenheit der Stellung in den Schmelzpunkten derselben zum Ausdruck. So schmilzt:

α-Trichlortoluol bei 82°
β-Trichlortoluol „ 41°.

Einführung von einem NO_2 steigert den Schmelzpunkt bei α um nur 10°, bei β um 20°, Einführung von einem weiteren Cl dagegen bei α um nur 14°, bei β um 55°, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass NO_2 und Cl in den Mononitrotrichlortoluolen bez. in den Tetrachlortoluolen übereinstimmende Stellung einnehmen und dass sich das Tetrachlortoluol vom Schmelzpunkt 96° aus α- wie β-Trichlortoluol ableitet. Letzteres, bez. ein sehr geringer Schmelzpunktsunterschied zwischen etwaigen verschiedenen Tetrachlortoluolen, wird schon durch die geringen Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der Tetrabromtoluole nahe

gelegt. So schmilzt das muthmasslich überwiegend aus α-Tribromtoluol vom Schmelzpunkt 111° sich ableitende Tetrabromtoluol bei 107°, das mit ebensolcher Wahrscheinlichkeit aus β-Tribromtoluol vom Schmelzpunkt 47° sich ableitende Tetrabromtoluol dagegen bei 111°. — Das 3te der überhaupt möglichen Tetrabromtoluole, welches die noch freie Stelle in Parastellung zu CH_3 enthält, schmilzt dann bei 116°. Es verliert also mit Einführung des 4ten Halogens die Stellung ihren Einfluss auf den Schmelzpunkt in hohem Grade.

Beim Uebergang von α-Tribromtoluol vom Schmelzpunkt 111° in α-Tetrabromtoluol vom Schmelzpunkt 107° könnte allenfalls die damit verknüpfte Erniedrigung des Schmelzpunktes befremden! Doch entsteht z. B. sowohl beim Nitriren von Paranitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 125°, als auch beim Nitriren von Orthonitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 37° *(wie sie beide beim Nitriren von Brombenzol nebeneinander auftreten)* ein und dasselbe Dinitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 72°.* Es hat also der Eintritt der NO_2-Gruppe im einen Fall Erniedrigung, im andern Erhöhung des Schmelzpunktes zur Folge.

Noch auffälliger ist solche Schmelzpunktserniedrigung, wenn man von anderen Paraderivaten des Benzols ausgeht.

Ohne Ausnahme schmelzen Dieselben von allen 3 Isomeren immer am höchsten, und zwar scheint bei Gleichartigkeit der beiden Substituenten der COOH-Gruppe die bedeutendste Steigerung des Schmelzpunktes zuzukommen, indem schon

Isophtalsäure bei 300°

schmilzt, Terephtalsäure also, wenn sie überhaupt schmelzen würde, zum Mindesten ähnlichen Schmelzpunkt hätte. Es schmelzen ferner:

* *Zinke und Sintenis, Berl. Ber. 1872, 791.*

Para-Dinitrobenzol	bei	171°
Hydrochinon	„	169°
Paraphenylendiamin	„	140°
Para-Dijodbenzol	„	129°
Para-Dibrombenzol	„	89°
Para-Dichlorbenzol	„	53°

Die Metaderivate schmelzen bei Dinitro- und Diamidobenzolen, sowie Kresolen niederer als die Orthoderivate, im Uebrigen jedoch höher. Dimethylbenzole aber sind überhaupt nur in flüssiger Form bekannt, eine Wirkung der CH_3-Gruppe, welche ja schon in dem diesbezüglichen Verhalten des Toluols im Gegensatz zu Benzol, das leicht erstarrt, zum Ausdruck kommt.

Einen der höchsten Schmelzpunkte hat auch Parachlorbenzoësäure, nämlich 234°.

3:4 Dichlorbenzoësäure dagegen schmilzt bei 201°
2:4 Dichlorbenzoësäure „ 156°.

Ein weiter eintretendes Cl erniedrigt also in Ortho- wie in Metastellung zu dem schon vorhandenen den Schmelzpunkt von Parachlorbenzoësäure beträchtlich, und noch bei Ableitung der β-Trichlorbenzoësäure aus vorstehenden beiden Dichlorbenzoësäuren bewirkt Chlor im einen wie andern Fall eine Erniedrigung des Schmelzpunktes *(β-Trichlorbenzoësäure schmilzt bei 129°)*, wogegen bei Ableitung von α-Trichlorbenzoësäure aus 2:4-Dichlorbenzoësäure schon eine geringe Steigerung des Schmelzpunktes zu verzeichnen ist *(α-Trichlorbenzoësäure schmilzt bei 163°)*. Selbst Tetrachlorbenzoësäure schmilzt noch merklich niederer *(nämlich bei 187°)* als Parachlorbenzoësäure und erst eine Pentachlorbenzoësäure, welche aber nicht bekannt ist, würde voraussichtlich höher schmelzen, wie überhaupt mit Ersatz des letzten noch verfügbaren Wasserstoffs im Toluolkern immer eine unverhältnissmässig starke Schmelzpunktserhöhung Hand in Hand geht. So schmelzen:

			Differenz:
Tetrachlortoluol	bei	96°	122°
Pentachlortoluol	„	218°	
Tetrabromtoluol	„ ca.	110°	100°
Mononitrotetrabromtoluol	„ „	210°	172°
Pentabromtoluol	„ „	282°	

Es schmelzen ferner:

			Differenz:
α-Mononitrotrichlortoluol . .	bei	92°	135°
α-Dinitrotrichlortoluol	„	227°	
β-Mononitrotrichlortoluol . .	„	60°	81°
β-Dinitrotrichlortoluol . . .	„	141°	
α-Trichlortoluidin	„	95°	100°
α-Diamin	„	195°	

Bei der Ableitung von Mononitroverbindung aus Trichlortoluol war im Vergleich mit der von Tetrachlortoluol aus Trichlortoluol für α- wie β-Derivat der Einfluss von NO_2 auf den Schmelzpunkt schwächer, als der von Cl. Bei der Ableitung von Dinitroverbindung aus Mononitroverbindung ist er aber nunmehr, verglichen mit der Ableitung von Pentachlortoluol aus Tetrachlortoluol, für α-Derivat stärker, als der von Cl *(für β-Derivat nicht)*, was dem Schmelzpunktsverhältniss von Paradinitro- und Paradichlorbenzol nach zu schliessen *(171°:53°)* voraussichtlich mit der Parastellung von $NO_2 : NO_2$ in Zusammenhang steht

Bemerkenswerth ist auch noch die durch Ueberführung von NO_2 in NH_2 bewirkte Umkehr des Schmelzpunktsverhältnisses von α- zu β-Trichlortoluolderivaten. So schmilzt entsprechend dem diesbezüglichen Verhalten der beiden Trichlortoluole

α-Mononitroverbindung höher als β-Mononitroverbindung, α-Trichlortoluidin dagegen niederer als β-Trichlortoluidin, und zwar hat schon in den Monamidoverbindungen der Schmelzpunktsunterschied von α- und β-Derivat seine volle Stärke erreicht, indem derselbe auch in den Diaminen nicht mehr als ca. 10° zu erreichen scheint.

Von Paratoluidin* — welches um 9° niederer schmilzt, als Paranitrotoluol, um nahezu 40° aber höher, als Parachlortoluol — ausgehend, scheint diese Umkehr nach und nach unter dem Einfluss des Chlors zu Stande zu kommen.

Auch Parachlortoluidin *($NH_2 : Cl = 2 : 4$)*, welches bei 30° schmilzt, hat noch einen um 8° niedrigeren Schmelzpunkt, als das entsprechende Parachlornitrotoluol.

---

* Von Meta- oder (*besser*) Orthotoluidin, für welche mit Bezug auf die Constitution betreffender Trichlortoluolderivate ein Vergleich mit Meta- bez. Orthonitrotoluol hier mehr am Platze wäre, sind die Schmelzpunkte ungenügend bekannt.